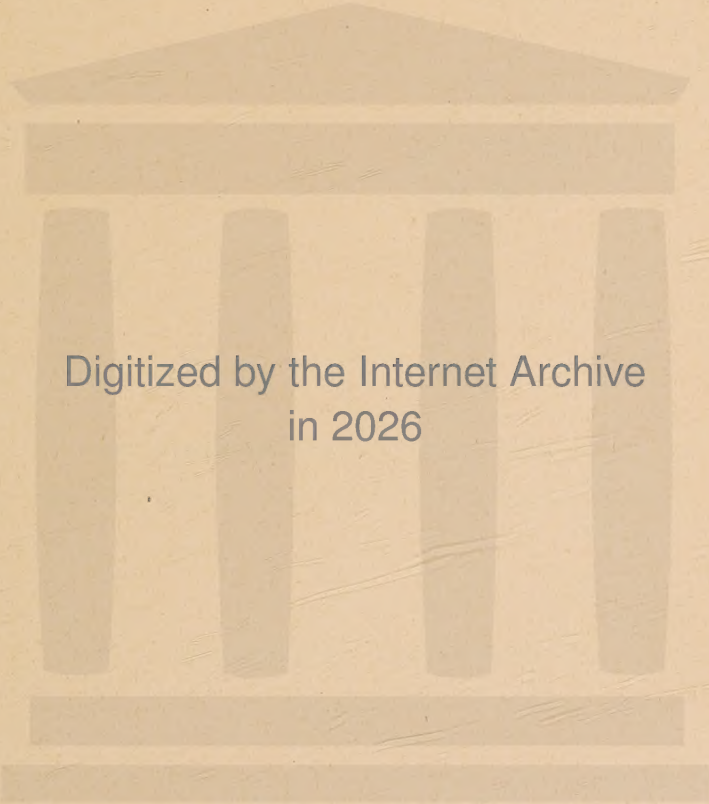


**Über Hg-Salze
von Alkylsulfonamiden und -imiden,
über Trialkylsulfon-nitride**

**Von Robert Fischer
aus Ipsheim**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0015

Über Hg-Salze von Alkylsulfonamiden und -imiden,
über Trialkylsulfon-nitride $(R \cdot SO_2)_3N$



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Robert F i s c h e r

aus

Ipsheim (Mfr.)

Als Dissertation genehmigt

von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Nov. 1959

Dekan: Univ.-Prof. Dr. W. Specht

Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. G. Hesse

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde von November 1957
bis April 1959 im Institut für Anorganische Chemie
der Universität in Erlangen ausgeführt

Zusammenfassung

Allgemeiner Teil

Alkylsulfochloride und Alkylsulfonamide	2
Dialkylsulfon-imide	4
Hg(II)-Salze der Dialkylsulfon-imide	7
Hg(I)-Salze der Dialkylsulfon-imide	9
Umsetzung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
Thermische Behandlung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	12
N-Dichlor-methansulfonamid	14
Hg(II)-Salze der Alkylsulfonamide	14
Einwirkung von NaOH auf $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{NHg}$	17
Trialkylsulfon-nitride	19

Versuchsteil

Ausgangsstoffe	23
Analysenmethoden	30
Umsetzungen der Alkylsulfonamide	
a) mit Sulfochloriden	
Gewinnung der Dialkylsulfon-imide	32
Darstellung der Hg(II)-Dialkylsulfon-imide	35
Darstellung der Hg(I)-Dialkylsulfon-imide	36
Symmetrisches Dimethansulfon-hydrazid	38
Hg(II)-methansulfinat	39
b) thermische Behandlung	41
c) mit Cl_2 oder ClOH	42
d) mit Hg(II)-nitrat	
Hg(II)-Alkylsulfonamide (CH_3 - bis $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -)	43
Einwirkung von NaOH auf $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{NHg}$	43
e) mit HNO_2 und Oxydation mit MnO_4^-	
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3 \text{N}$	50
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3 \text{N}$	51
Versuche zur Hydrolyse von $(\text{R} \cdot \text{SO}_2)_3 \text{N}$	52

Literaturverzeichnis

Z u s a m m e n f a s s u n g

Konzentrierte wäßrige Lösungen von Methan-, Äthan- und Butansulfonamid geben mit den zugehörigen Sulfochloriden (50 % Überschuß) und 10 n NaOH die entsprechenden Dialkylsulfon-imide mit sehr guten Ausbeuten.

Hingegen reagieren $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder dessen Salze mit $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ nur knapp zur Hälfte zu symmetrischem Dimethansulfon-hydrazid und Monomethansulfon-hydrazid (als Hydrazon des Azetons gewonnen).

Wäßrige Lösungen von Hg(II) -nitrat liefern mit den Dialkylsulfon-imiden ($\text{R} = \text{CH}_3$ -, C_2H_5 -, C_4H_9 -) schwer lösliche Hg(II) -Salze $[(\text{R} \cdot \text{SO}_2)_2\text{N}]_2 \text{Hg}$.

Hg(I) -nitrat-Lösung gibt die in Wasser schwer löslichen Hg(I) -Salze der Dialkylsulfon-imide $[(\text{R} \cdot \text{SO}_2)_2\text{N}]_2 \text{Hg}_2$, die mit Halogenwasserstoffsäuren neben Ausfällung von Hg(I) -Halogeniden auch Disproportionierung erleiden.

Schwach saure Lösungen von Hg(II) -nitrat, -sulfat oder -azetat erzeugen mit den Alkylsulfonamiden ($\text{R} = \text{CH}_3$ - bis $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -) weiße, auch in heißem Wasser schwer lösliche Verbindungen der Formel $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHg}$, die von verdünnter Lauge beim Erwärmen gelöst werden; beim Kühlen scheiden sich die Verbindungen unverändert wieder ab. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHg}$ wird über 60° durch Lauge hydrolysiert, wobei eine Verbindung mit der Formel $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHg}$, 2 HgO , 2 H_2O entsteht.

Das noch unbekannte $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3 \text{N}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3 \text{N}$ läßt sich durch Einwirkung von HNO_2 auf die Alkylsulfonamide und nachfolgende Oxydation mit MnO_4^- gewinnen.

Vor rund 20 Jahren stellten HELFERICH und GNÜCHTEL (1) fest, daß sich Alkylsulfochloride, insbesondere Methansulfochlorid, zur Veresterung und damit Strukturaufklärung vieler Zucker gut eignen. Dieser Befund ließ sich mit Erfolg auf die verschiedensten Aminosäuren übertragen (2)(3). Bei diesen Untersuchungen fiel eine Substanz an, deren Analyse und chemisches Verhalten ergaben, daß es sich um Dimethansulfon-imid handelte. Es zeigte sich, daß das Wasserstoffatom am N durch die induktive Wirkung der benachbarten SO_2 -Gruppen sauer reagiert und durch viele Kationen ersetzt werden kann. HELFERICH und FLECHSIG (4) (5) konnten dann außer Dimethansulfon-imid auch Diäthansulfon-imid und alle weiteren Dialkylsulfon-imide mit gerader Kohlenstoffzahl bis C_8 aus NH_4Cl und den entsprechenden Sulfochloriden im Molverhältnis 1:2 darstellen. Ferner gelangten sie zu Dimethansulfon-imid und anderen gemischten Dialkylsulfon-imiden durch Umsetzung von Sulfonamiden mit Sulfochloriden. Außer den Na-Salzen aller gewonnenen Sulfon-imide stellten sie eine ganze Reihe von Salzen des Dimethansulfon-imids mit ein- und zweiwertigen Metallionen her, die alle in Wasser leicht löslich sind.

RUNGE und Mitarbeiter (6)(7) berichteten schließlich vor einigen Jahren von der Darstellung einer großen Anzahl Alkyl- und vor allem Arylsulfon-imide, deren Salze mit Aminen oder Alkaloiden große Löslichkeitsunterschiede aufweisen, wodurch sie eine gewisse Bedeutung für präparative Trennungen besitzen.

Es ist bekannt, daß Hg-N-Verbindungen meist besondere Bildungstendenz und Stabilität zeigen. Es lag nahe, die Darstellung der noch unbekannten Hg-Salze der Dialkyl-

sulfon-imide zu versuchen. Vorher mußte aber die Beschaffung der Ausgangsstoffe, Alkylsulfochloride und Alkylsulfonamide, verbessert werden.

Für die Gewinnung der Alkylsulfochloride werden in der Literatur viele Verfahren aufgeführt. So kann man die freien Sulfonsäuren oder deren Alkali-Salze mit PCl_5 , POCl_3 (1)(8-14) oder SOCl_2 (15) umsetzen, Grignard-Lösungen mit SO_2Cl_2 reagieren lassen (16), ferner S-Alkylisothioharnstoffsalze (17-19), S-Alkylthiourethane (20), S-Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate (21), Alkylsulfoxyde (22), S-Alkylthiosulfate, Mercaptane, Disulfide, Thioester (18)(23)(24), Alkylrhodanide (25-27) mit Cl_2 und Alkylthiochloride mit konzentrierter HNO_3 (28) oxydieren und endlich trockenen ClH in geschmolzene Alkylsulfon-anhydride einleiten (29).

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten wurden die Verfahren gewählt, die bei wohlfeilen Ausgangsstoffen und geringem Aufwand an Zeit relativ gute Ausbeuten versprechen. So stellten wir $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ aus Natriumthiosulfat und Dialkyl-sulfat (A)(23) oder aus Thioharnstoff und Dialkyl-sulfat (B)(17)(19) und nachfolgender Oxydation mit Cl_2 in wäßriger Phase her. $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ erhielten wir aus den Alkylrhodaniden ebenfalls durch Oxydation mit Cl_2 (C)(21)(25-27). Die Alkylrhodanide lassen sich hierfür leicht aus Alkylbromid und KSCN mit guten Ausbeuten gewinnen.

Bei den verwendeten Verfahren wurden die Literaturvorschriften oftmals abgeändert, wodurch Vereinfachungen, Zeitersparnis und zum Teil auch bessere Ausbeuten erzielt wurden. So wurden zur Alkylrhodaniddarstellung statt der teuren Alkyljodide (25) oder der

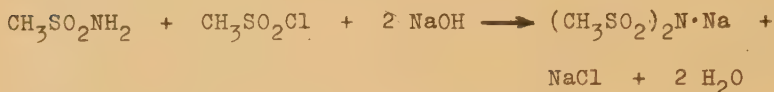
wenig reaktionsfähigen Alkylchloride mit 40-120 h Reaktionsdauer (27) die Alkylbromide verwendet. Bei der Gewinnung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ nach (A) wurde statt Wasser/Azeton als Lösungsmittel Wasser/Methanol benützt, um die Wasserdampfdestillation zur Vertreibung des Azetons vor der Chlorierung überflüssig zu machen.

Zur Gewinnung der Alkylsulfonamide werden die Sulfochloride mit NH_3 umgesetzt. Diese Reaktion wurde meist - neben der Umsetzung mit Anilin - nur zur Identifikation der Sulfochloride herangezogen, so daß im allgemeinen keine Angaben über die Ausbeute gemacht wurden. Das Sulfochlorid wurde in Äther oder Benzol gelöst und in die Lösung mehrere Stunden bei tiefer Temperatur und unter Rühren trockenes NH_3 eingeleitet (9;11;14;16;30). Manchmal wurde Sulfochlorid auch mit flüssigem NH_3 behandelt (26)(27) oder das Amid aus $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NCO}$ und H_2O (10) gewonnen.

Beim Einleiten von NH_3 in Lösungen von Sulfochloriden besteht die Möglichkeit, daß gebildetes Amid mit überschüssigem Sulfochlorid zum Dialkylsulfonimid weiterreagiert und dessen NH_4 -Salz beim NH_4Cl bleibt, wenn nachfolgend mit Azeton extrahiert wird. So brachten die ersten Versuche nur rund 70 % Ausbeute an $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Deshalb wurden die Lösungen des Sulfochlorids in CH_2Cl_2 zu mit NH_3 gesättigtem CH_2Cl_2 bei -10 bis -5° unter ständigem NH_3 -Einleiten getropft. Schon nach 2-3 h war die Umsetzung beendet und nach Abdampfen des Lösungsmittels und Extraktion mit wasserfreiem Azeton wurden $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ mit sehr guter Ausbeute erhalten. Die Sulfonamide enthielten noch etwa 1 % NH_4Cl , waren aber für die meisten Umsetzungen rein genug.

Bei der Gewinnung von Dimethansulfon-imid nach
HELPERICH und FLECHSIG (4)(5)



stellten wir fest, daß bei Extraktion mit Azeton zwar Rohprodukt mit 85 % Ausbeute anfällt, sein Schmelzpunkt aber nicht zwischen 145-150° wie angegeben, sondern wesentlich tiefer bei 100-135° liegt. Weitere Versuche ergaben, daß es stets noch etwa die Hälfte an unverändertem Amid enthält.

Bei Entnahme eines bestimmten Volumens der Cl⁻-freien Azetonlösung, worin nach Verdünnen mit Wasser das Imid mit 0.1 n NaOH titriert und daraus dessen Gesamtmenge berechnet wurde, zeigte sich, daß die Umsetzung sich nur zu etwa 60 % vollzogen hatte. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes erhält man unter großen Verlusten (= Amid) das Imid mit höchstens 50 % Ausbeute. Offenbar geht ein Teil des Sulfochlorids durch Verseifung in Sulfonat über:



In einer Versuchsreihe wurden die Bedingungen für eine ergiebigere Gewinnung des Dimethansulfon-imids ermittelt.

Ver- such Nr.	Amid mmol	CH ₃ SO ₂ Cl- Überschuß %	Umset- zung %	Aus- beute %	Rein- heit %	Bemerkungen	
1	20		60	48	98.5	5	n NaOH
2	60		61	44	98.0		
3	20		48			2.5 n NaOH	
4	20		44			5	n NaOH
5	20		50				
6	20		43				
7	20	50	70				
8	100	50	86	78	98.0	5	n NaOH
9	20	100	86	75	98.0		
10	60	100	89	78	98.0		
11	100	100	95	85	99.0		
12	100	50	98	85	99.0	10	n NaOH
13 ⁺	100	100	86	75	99.0	5	n NaOH

Aus der Tabelle geht hervor, daß konzentrierte CH₃SO₂NH₂-Lösungen (Versuch 9-11), Überschuß an Sulfochlorid (50 %)(Versuch 7-12) und 10 n NaOH (Versuch 12) Dimethansulfon-imid beinahe quantitativ entstehen lassen. Hingegen führen Versuche ohne Sulfochloridüberschuß (Versuch 1-6), verdünntere Lauge (Versuch 3) oder

Sulfochloridlösungen (Versuch 4-6) nur zu bescheidenen Ausbeuten. Verwendung von NH_4Cl und Sulfochlorid als Ausgangssubstanzen (Versuch 13⁺) ergibt wieder gute Ausbeuten. Jedoch scheint der erste Reaktionsschritt



wegen des Fehlens von überschüssigem NH_3 im Gegensatz zur Amiddarstellung nicht vollständig abzulaufen. Somit ist es vorteilhafter, das leicht zugängliche $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ statt NH_4Cl als Ausgangsmaterial zu benützen.

Während HELFERICH und FLECHSIG (4)(5) Diäthansulfonimid und Dibutansulfonimid aus NH_4Cl und den Sulfochloriden mit durchschnittlich 35 % Ausbeute gewannen, führte die Anwendung des für $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{H}$ erprobten Verfahrens zur Gewinnung der Äthyl- bzw. Butylverbindung zu mehr als doppelt so großen Ausbeuten.

Bei der Darstellung der Dialkylsulfonimide ist es nicht möglich, andere basische Stoffe zu verwenden. FLECHSIG (5) hatte bei Versuchen mit Pyridin oder Benzol/ Na_2CO_3 als säurebindendes Mittel keinen Erfolg. Auch bei Herstellung von Alkylsulfonsäure-Estern aus $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$ und Alkohol (31) verläuft die Umsetzung auch mit überschüssigem Pyridin langsam und liefert nur geringe Estermengen, die zudem noch Sulfochlorid enthalten.

Die Tatsache, daß man bei der Darstellung von Dialkylsulfonimiden starke Lauge, bei den Estern Alkoholate zur Umsetzung benötigt (32), ist auf die Reaktionsträgheit des Halogens im Sulfochlorid zurückzuführen. Während Sulfuryl-

chlorid, $\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$, sich bereits mit kaltem Wasser umsetzt, wird die Reaktionsfähigkeit durch Austausch eines Halogens gegen eine Alkylgruppe stark herabgesetzt. Alkylsulfochloride werden von kaltem Wasser nur sehr langsam verseift. Versuche zur Darstellung der noch unbekannten Nitrido-Verbindung, $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$, aus $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{K}$ und Sulfochlorid scheiterten an der Reaktionsträgheit des Sulfochlorids.

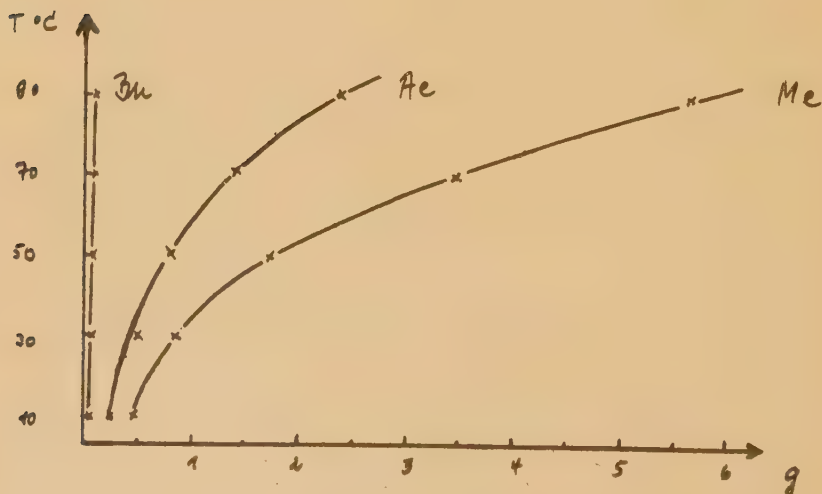
Zur Darstellung des Hg(II) -Salzes vom Dimethansulfonimid wurde zur heißen wäßrigen Imidlösung zunächst portionsweise die äquivalente Menge frisch gefälltes, gelbes HgO gegeben. Beim Kühlen der Reaktionsmischung schieden sich alsbald weiße, glänzende Kristalle ab. Die Analyse der lufttrockenen Substanz entsprach der Formel $[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2\text{Hg}$. Die Verbindung ist auch in kalter 2 n HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 und CH_3COOH schwer löslich, weswegen sich zur Herstellung auch die Hg(II) -Salze dieser Säuren verwenden lassen. Außer der Methylverbindung wurden auch die Hg(II) -Salze des Diäthan- und Dibutansulfonimids durch Zutropfen salpetersaurer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu den heißen Imid-Lösungen gewonnen.

Die Hg(II) -Dialkylsulfonimide sind im kalten Wasser schwer, in der Hitze hingegen besser löslich. Die Löslichkeit nimmt aber bei längeren Alkylketten stark ab. Die wäßrigen Lösungen der Hg(II) -Salze reagieren stark sauer.

Ihre Löslichkeit in Wasser wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dazu wurden 20 ml der jeweils gesättigten Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft.

Löslichkeit der Hg(II)-Dialkylsulfon-imide in g/100 ml H₂O

Verbindung	10°	30°	50°	70°	90°
$[(CH_3SO_2)_2N]_2Hg$	0.45	0.9	1.7	3.5	5.6
$[(C_2H_5SO_2)_2N]_2Hg$	0.25	0.5	0.8	1.4	2.4
$[(C_4H_9SO_2)_2N]_2Hg$	0.01	0.02	0.04	0.06	0.09



2 n ClH löst die Salze rasch schon in der Kälte, hingegen 2 n HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ und CH₃COOH erst beim Erhitzen. Beim Kühlen erfolgt wieder Abscheidung.

Alkalihalogenide, -cyanide, -rhodanide und -thiosulfat lösen ebenfalls leicht in der Kälte. Lauge liefert gelbes Hg

Durch Zugabe überschüssiger, schwach salpetersaurer Hg(I)-nitrat-Lösung zu Lösungen der Imide gewinnt man die Hg(I)-Verbindungen $[(R \cdot SO_2)_2 N]_2 Hg_2$ ($R = CH_3-$, C_2H_5- und $n-C_4H_9-$). Ihre Löslichkeit in Wasser bei 30° ist fast doppelt so groß wie die der Hg(II)-Salze.

Löslichkeit der Hg(I)-Dialkylsulfon-imide in g/100 ml H_2O

Temperatur	Methyl-	Äthyl-	Butyl-Verbindung
30°	1.6	0.8	0.05

Während die Methyl- und vor allem die Äthylverbindung aus Wasser gut umzukristallisieren sind, löst sich die Butylverbindung in absol. Äthanol beim Erwärmen und scheidet sich beim Abkühlen in feinen Nadeln wieder aus.

Verdünnte HNO_3 und $HClO_4$ lösen die Verbindungen schon in der Kälte, CH_3COOH erst beim Erwärmen und H_2SO_4 auch heiß nicht. Verdünnte Halogenwasserstoffsäuren verursachen neben Fällung von Hg(I)-Halogeniden Abscheidung von fein verteiltem Hg.

Die Darstellung der neuen Hg(II)- und Hg(I)-Verbindungen bestätigt erneut die ausgeprägte Neigung des Hg Hg-N-Verbindungen zu liefern. Da alle anderen bekannten Salze der Imide in Wasser sich leicht lösen, sind die Hg(II)- und Hg(I)-Verbindungen bislang die einzigen schwer löslichen Metallsalze der Dialkylsulfon-imide.

Nach der Einwirkung von Alkylsulfochloriden auf Alkylsulfonamide schien es interessant, auch N_2H_4 mit Alkylsulfochloriden umzusetzen, um zu Alkylsulfon-hydraziden zu gelangen.

Dazu wurde $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter den gleichen Bedingungen wie bei der Dialkylsulfon-imid-Darstellung mit $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ zunächst im Molverhältnis 1:2 zur Reaktion gebracht. Schon während der Umsetzung schied sich symmetrisches Dimethansulfon-hydrazid aus, das nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Wasser bei $163-164^\circ$ schmolz. Umsetzungen mit überschüssigem Sulfochlorid verbesserten die Ausbeute an symmetrischem Hydrazid nicht.

Das Filtrat wurde neutralisiert und eingedampft, der Rückstand mit Azeton kalt extrahiert, wobei Methansulf-hydraxon des Azetons erhalten wurde.

Nach Abschluß dieser Versuche wurde uns erst die Arbeit von A. NEWCOMBE (33) zugänglich. Er stellte außer $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{CH}_3$ noch $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ferner $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ und $(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, schließlich $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HO}_3\text{SCH}_3$ ebenfalls aus $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder dessen Salzen und Sulfochlorid her. Er benutzte als Basen NaOH , KOH , gesättigte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - oder NaHCO_3 -Lösungen. Die Ausbeute an symmetrischem Hydrazid stieg nicht über 12 %. Versuche, über das $\text{Hg}(\text{II})$ -Salz dieses Hydrazids die Azoverbindung zu erhalten, schlugen fehl.

Beide Befunde können bestätigt werden, gleichzeitig seien aber noch einige Beobachtungen hinzugefügt. Während NEWCOMBE bei der Darstellung von $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ über 90 % Ausbeute erzielte, blieb sie beim symmetrischen

Hydrazid recht bescheiden (12 bzw. 23 %). Die Erklärung hierfür scheint folgende Beobachtung zu geben.

Bei Zugabe starker Lauge (10 n NaOH) wurde bei kurzzeitigem Abstellen des Rührers bemerkt, daß jeder Tropfen NaOH, der mit dem bereits an der Oberfläche des Reaktionsgemisches abgeschiedenen Hydrazid zusammentrifft, Gasentwicklung bewirkt. Auflösen von symmetrischem Hydrazid in 2 n NaOH ist von stürmischer Gasentwicklung begleitet. Beim Abkühlen erfolgt keine Kristallabscheidung mehr. Es ist offenbar völlige Zersetzung des Hydrazids eingetreten.

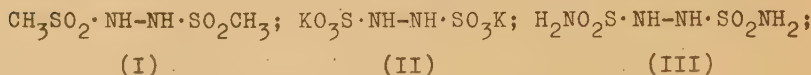
Ferner wird die Verbindung unter N_2 -Entwicklung zerstört, wenn man zur heißen wäßrigen Lösung HgO oder $Hg(II)$ -nitrat-Lösung fügt. Schon bei gelindem Erwärmen äquimolarer Mengen $CH_3SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2CH_3$ und $Hg(II)$ -nitrat in Wasser wird N_2 entwickelt. Beim Abkühlen fallen weiße Kristallnadeln aus, die mit 2 n NaOH sofort gelbes HgO geben und, in wenig kalter 2 n H_2SO_4 aufgeschlämmt, beim Zutropfen von MnO_4^- , das entfärbt wird, in Lösung gehen. Mit HCl wird kein SO_2 entwickelt. Erhitzt man die Substanz in Wasser, färbt sich die Lösung allmählich grau:



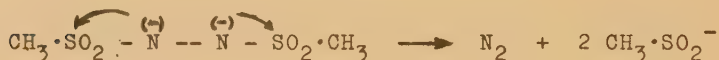
Die Verbindung enthält keinen N mehr, ihr Hg-Gehalt entspricht der Formel $(CH_3SO_2)_2 Hg$.

Die Unbeständigkeit des symmetrischen Hydrazids (I) in Lauge stimmt mit dem Verhalten anderer Hydrazin-Schwefel-Verbindungen überein. F. RASCHIG (34) fand, daß symmetrische Hydrazindisulfonate (II) in alkalischem Medium

sofort in N_2 und Sulfit zerlegt werden. APPEL und BERGER (35) machten die gleiche Beobachtung bei Hydrazo-disulfamid (III), wiederum entstehen N_2 und Verbindungen mit 4-wertigem Schwefel.



Die Erklärung für die Zersetzlichkeit dürfte in der "auflockernden" Wirkung der benachbarten CH_3SO_2 -Gruppen zu suchen sein, wodurch der Imid-Wasserstoff schwach sauer reagiert ($pH \sim 5$). Bei Neutralisation mit Lauge werden beide N-Atome negativ geladen. Diese instabile Struktur führt zu heterolytischer Spaltung der S-N Bindung, wobei N_2 und $CH_3SO_2^-$ entstehen:



Die Bildung von $CH_3SO_2^-$ wurde durch die Umsetzung mit Hg^{+2} -Ionen bestätigt. Chemisches Verhalten sowie Hg-Analyse beweisen das Entstehen von schwer löslichem $(CH_3SO_2)_2 Hg$, das bei Behandlung mit MnO_4^- in leicht lösliches $(CH_3SO_3)_2 Hg$ übergeht.

Sulfamid (Fp. 92°) lagert sich - wie MEUWSEN und HEINZE (36) zeigten - bei vorsichtigem Erhitzen auf $180-200^\circ$ (6 h) in isomeres NH_4 -sulfimid um



Es sollte versucht werden, ob auch Methansulfonamid (Fp. 90°) nach



in isomeres NH_4 -Salz des Dimethansulfon-imids umzuwandeln ist.

Zuerst wurde Amid 3 h auf 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze löste sich jedoch ohne Rückstand in trockenem Azeton ($\text{NH}_4\cdot\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ ist in Azeton schwer löslich). Weiter wurde eine Probe nach langsamen Aufheizen 7 h bei 230° gehalten, wobei sich die Schmelze nach und nach dunkel färbte und Amid zum Teil an kältere Stellen sublimierte. Von der erstarrten Schmelze waren nur 2 % in Azeton unlöslich, die mit NaOH wenig NH_3 entwickelten.

Schließlich wurde das Amid insgesamt 9 h, zuletzt auf 250° erhitzt. Die braunschwarz gefärbte, erkaltete Schmelze lieferte nach Extraktion mit Azeton 6.3 % Unlösliches, dessen NH_3 -Gehalt 8 % der theoretisch zu erwartenden Imidmenge entsprach. Die von der NH_3 -Bestimmung stammende, mit HNO_3 neutralisierte, mit Tierkohle entfärbte, eingeeengte Lösung wurde durch Zugabe von $\text{Hg}(\text{II})$ -nitrat, um $[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2\text{Hg}$ auszufällen, noch auf Imid geprüft. Es kam jedoch zu keiner Kristallabscheidung.

Die in Azeton gelöste Substanz bestand zum größten Teil aus unverändertem Amid (Fp. 89-90°), aber auch aus Zersetzungsprodukten, deren wässrige Lösung sauer reagierte, mit NaOH Geruch nach NH_3 gab, MnO_4^- reduzierte, aber mit HCl kein SO_2 entwickelte.

Während also Sulfamid in intramolekularer Reaktion in NH_4 -sulfimid übergehen kann, scheint eine nachweisbare Umlagerung von Methansulfonamid in NH_4 -Dimethansulfon-imid nicht stattzufinden.

Nach einer russischen Arbeit (37) entstehen beim Einleiten von Cl_2 in wäßrige Lösungen oder Suspensionen von Alkylsulfonamiden deren N,N-Dichlororderivate in Ausbeuten zwischen 30 und 80 %. N-Dichlor-methansulfonamid ist eine weiße Verbindung, die bei 83° schmilzt und bei 102° und 7 Torr unzersetzt siedet.

Ein kanadischer Autor (33) leitet zur Darstellung dieser Methylverbindung Cl_2 (15 min) in eine alkalische $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Lösung und erhält wiederum die Di-chlorverbindung. In keiner der beiden Arbeiten wird eine Mono-chlorverbindung erwähnt.

Wir prüften, ob bei Zugabe äquimolarer Mengen Cl_2 nicht doch zuerst N-Monochlor-methansulfonamid entsteht und zu isolieren ist. Schon während des Einleites von Cl_2 fiel eine weiße Substanz aus, die bei $82-84^\circ$ schmolz. Der S-Gehalt bewies auch hier die Entstehung der N-Dichlorverbindung.

Dieser Versuch bestätigt somit erneut, daß in den Alkylsulfonamiden gleichzeitig beide H-Atome am N sehr leicht durch Cl ersetzt werden.

Wir versuchten ferner, in den Alkylsulfonamiden die H-Atome am N gegen Hg auszutauschen.

DIVERS und HAGA (38) und später K.A.HOFMANN und Mitarbeiter (39) erhielten neben anderen am N substituierten Verbindungen $\text{HgN}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ und $\text{HgN}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ aus stark alkalischen Sulfaminatlösungen mit HgO oder dessen Salzen. $\text{HgN}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ ist in der Kälte in verdünnter KOH sehr schwer, beim Erhitzen hingegen leicht löslich; beim Kühlen erfolgt Abscheidung erst nach 1-2 Tagen.

Ferner wurde auch das Hg(II)-Salz des K-imidodisulfonats (40) und neuerdings (41) noch Hg-Salze anderer Sulfonate hergestellt.

Die auffälligste Eigenschaft dieser Hg-Verbindungen ist ihre Löslichkeit in warmer Lauge ohne Abscheidung von gelbem HgO.

Zur Darstellung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ wurde zuerst überschüssiges Amid mit frisch gefälltem HgO in der Kälte auf der Maschine geschüttelt. Es verschwand bald die gelbe HgO-Farbe und nach 1 h hatte sich ein rein weißer Körper gebildet. Das so erzeugte $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ ließ sich sehr schlecht filtrieren und gab um etwa 1-2 % zu niedrige Hg-Werte.

In weiteren Versuchen wurde zur heißen wäßrigen Amidlösung (2 mol) unter Rühren portionsweise frisch gefälltes HgO (1 mol) gefügt. Es verschwand rasch die gelbe Farbe, sich gut filtrierendes $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ entstand, dessen Hg-Wert aber immer noch 0.5-1.0 % zu niedrig lag.

Schließlich ließen wir in eine heiße Amidlösung (2 mol) eine schwach salpetersaure (1 %ige) Hg(II)-nitrat-Lösung (1 mol) langsam tropfen und erhielten $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ in weißen, meist recht feinen Kristallen, deren Hg-Gehalt (68.0-68.3 %) jetzt dem theoretischen Wert entsprach.

Hg(I)-nitrat-Lösungen zu Amidlösungen gebracht, bewirkten sofort Schwarzfärbung:



In gleicher Weise mit einigen Abweichungen wurden dann auch die höheren Homologen (bis $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -) des $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ in sehr guten Ausbeuten gewonnen.

Die Äthylverbindung fällt dabei in sehr schönen weißen Kristallen an, während sie bei der Darstellung aus Amid und HgO immer hellgelb war. Bei größerem Amidüberschuß nimmt dabei die Ausbeute merklich ab und die Hg-Werte steigen an:

HgO : Amid mol	Ausbeute %	Ber. Hg %	Gef. Hg %
1 : 2	82	65.2	64.4, 64.7
1 : 4	75	65.2	65.0, 65.2
1 : 6	54	65.2	65.4, 65.7

$C_3H_7 \cdot SO_2NHg$ und $n-C_4H_9 \cdot SO_2NHg$ fallen beim Zutropfen der Hg(II)-nitrat-Lösung sofort als weiße, etwas grobe Niederschläge.

Alle Hg-Alkylsulfonamide sind auch in heißem Wasser sehr wenig löslich im Gegensatz zu $(CH_3CO \cdot NH)_2 Hg$ (42-44). Dagegen lösen sie sich schon leicht in kalter 2 n HCl, weniger in 2 n HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ und CH_3COOH , jedoch auch leicht beim Erwärmen.

Verdünnte Lösungen von KCN, $Na_2S_2O_3$ und KJ lösen glatt, KBr und KSCN weniger gut, KCl und KF erst in der Hitze, immer jedoch mit stark alkalischer Reaktion.

Einige Proben von CH_3SO_2NHg wurden in 0.5 m KJ gelöst und die entstandene Lauge titriert:



Die daraus berechneten Hg-Werte lagen 1-2 % zu tief.

Verdünnte Lauge löst die Hg-Alkylsulfonamide (die Methylverbindung ausgenommen) beim Kochen, beim Abkühlen scheiden sich die reinen Verbindungen wieder ab. Die Äthylverbindung läßt sich so unkristallisieren.

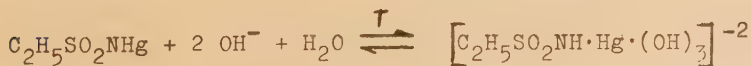
Die Löslichkeit der $R \cdot SO_2 \cdot NHg$, vor allem der Methyl- und Äthylverbindung, in den verschiedenen Salzlösungen wird weitgehend vom jeweiligen Anion beeinflusst (42). Besonders augenfällig ist dies bei den Halogenidlösungen. Man muß hier in erster Linie Auflösen durch Komplexbildung annehmen. Dabei ist eine deutliche Abnahme in der Neigung zur Komplexbildung sowie Festigkeit der Komplexe von J^- zu F^- zu erkennen.

Wie aus obiger Gleichung hervorgeht, ist HgJ_4^{-2} in alkalischem Medium sehr beständig. Hingegen fällt beim Versetzen einer $HgBr_4^{-2}$ - oder $HgCl_4^{-2}$ -Lösung mit NaOH prompt gelbes HgO .

Da sich die Hg-Alkylsulfonamide in Alkalihalogeniden mit alkalischer Reaktion ($pH > 8$) lösen und daraus auch beim Kochen kein HgO fällt, muß man wohl noch eine N-Hg-Bindung annehmen. Folgende Reaktion wäre möglich:



Ferner ähnelt das Auflösen der Hg-Alkylsulfonamide in warmen Laugen sehr dem Verhalten gegenüber Halogenidlösungen:



oder



nur daß diese Umsetzungen stärker temperaturabhängig sind. Gestützt wird diese Auffassung durch das Verhalten von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHg}$ gegen heiße Lauge.

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHg}$ wird beim Erwärmen mit 2 n NaOH auf höchstens 60° gelöst. Ab $\sim 70^\circ$ erfolgt alsbald Trübung und dann rasch Abscheidung einer weißlichen Substanz. Durch Einleiten von Wasserdampf wird die Abscheidung weitgehend vervollständigt.

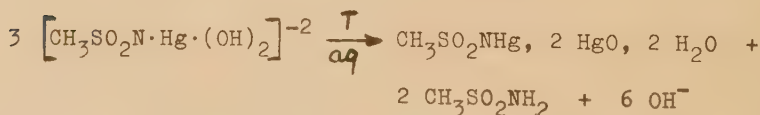
Der aus 6 Versuchen ermittelte Durchschnittswert für Hg liegt bei 77.7 %. Daraus berechnet sich mit dem S- (4.0 %) und dem N-Gehalt (1.80 %) ein Atomverhältnis von

$$\text{S} : \text{N} : \text{Hg} = 1 : 1.03 : 3.10$$

Die Bestimmung des H_2O -Gehaltes, ferner der Nachweis von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ in der Mutterlauge - entstanden durch hydrolytische Spaltung - machen die Summenformel



wahrscheinlich. Es entsteht also hier im Gegensatz zu den höheren homologen Hg-Alkylsulfonamiden durch partielle Hydrolyse eine Verbindung, die nur noch einen $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$ -Rest im Molekül enthält:

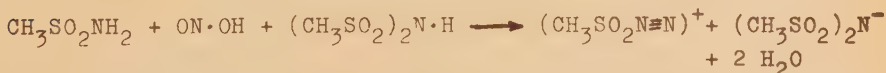


Es sei noch vermerkt, daß die Alkylsulfonamide sehr beständige Verbindungen sind, die mit starken Laugen auch in der Hitze kein NH_3 entwickeln.

Da man in $\text{H}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ noch eine Sulfogruppe anstelle von H einführen kann, wollten wir prüfen, ob sich aus $\text{H}\cdot\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{R})_2$ die noch unbekannten Nitrido-Verbindungen, $(\text{R}\cdot\text{SO}_2)_3\text{N}$, erhalten lassen.

Hierzu wurden äquimolare Mengen wasserfreies Dimethylsulfonimid und $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ zuerst in Benzol, dann ohne Lösungsmittel, zum Sieden erhitzt. Dabei wurde stets der größte Teil des Imids unverändert zurückerhalten. Schließlich erhitzen wir $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{K}$ (Fp. $183-184^\circ$) und $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ auf ca. 190° . Dabei zersetzte sich hauptsächlich das Sulfochlorid unter Bildung von HCl und SO_2 . Nach Abkühlen, Auswaschen mit Äther und Extraktion mit Azeton ließ sich außer Imid kein einheitlicher Körper fassen.

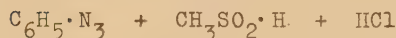
Die Bildung einer Nitrido-Verbindung schien am ehesten Aussicht auf Erfolg zu haben, wenn CH_3SO_2 -Reste bei ihrer Entstehung zur Reaktion gebracht würden. Sie könnten vielleicht durch Diazotierung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und N_2 -Abspaltung erzeugt werden. Diese CH_3SO_2 -Reste "in statu nascendi" sollten sich dann mit $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ verbinden:



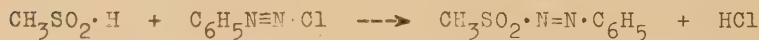
Es wurde zu einer konzentrierten Lösung von Imid (2 mol) und Amid (1 mol) bei Raumtemperatur eine konzentrierte Lösung von NaNO_2 (1 mol) getropft, wobei ziemlich rasch Gasentwicklung einsetzte. Doch konnte beim

Aufarbeiten des Reaktionsgemisches die gewünschte Verbindung nicht gefaßt werden.

In der Literatur wird über Diazotierung von Alkylsulfonamiden wenig berichtet. Nur P.DUTT (14) setzte $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ mit Benzodiazoniumchlorid um, wobei nach Kuppelung Umlagerung in Phenylazid und Methansulfinsäure eintrat:



Sie reagierte dann mit Benzoldiazoniumchlorid weiter zu Methansulfon-azobenzol:



Methansulfonamid ist somit in der Lage, mit Diazoniumsalzen zu kuppeln. Man muß deshalb auch bei Einwirkung von HNO_2 auf $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ mit Bildung von $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{N}=\text{N}-\text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{CH}_3$ rechnen. Ob jedoch auch bei den Alkylverbindungen Umlagerung in Azid und Sulfinsäure erfolgt, ist fraglich. Jedenfalls bleibt beim Zutropfen von MnO_4^- zur Reaktionsmischung die rotviolette Farbe bestehen. Vorhandene Sulfinsäure müßte sofort entfärben, es sei denn, sie habe sich mit Diazoniumsalz quantitativ weiter umgesetzt.

In einem Versuch wurde die von MnO_4^- violett gefärbte Lösung einige Zeit kräftig geschüttelt, wobei die Färbung allmählich verschwand und mit weiterem MnO_4^- schieden sich schließlich weiße Kristallnadelchen ab. Quantitative Analyse, sowie Molekulargewichtsbestimmungen nach W.MÜNSTER

(45) brachten die Bestätigung, daß die gewünschte Verbindung, $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3 \text{N}$, entstanden war.

In weiteren Versuchen wurde zu einer konzentrierten Amid/ NaNO_2 -Lösung im Molverhältnis 3:2 verdünnte H_2SO_4 getropft und auch dieses Mal entstand bei Oxydation mit MnO_4^- - ohne Dialkylsulfon-imid - die Nitrido- Verbindung. Die Darstellung gelingt ferner mit 2 n HNO_3 ; mit HCl wird nur $1/3$ der Ausbeute erhalten, mit CH_3COOH gar keine Nitrido-Verbindung. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als Oxydationsmittel versagt; es bleibt die orangegelbe Farbe bestehen.

Somit ist also Dimethansulfon-imid zur Darstellung nicht nötig. Vielmehr scheint auch das Diazoniumsalz mit noch vorhandenem Amid zu kuppeln und die entstandene Verbindung bei Behandlung mit MnO_4^- Produkte zu liefern, die zur Nitrido-Verbindung führen. Weitere Versuche müßten noch klären, ob nicht auch Azido- und Nitroso-Verbindungen beteiligt sind.

Auf gleiche Weise wurde auch die Äthylverbindung, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3 \text{N}$, gewonnen.

Beide Substanzen sind weiße, schön kristallisierte Verbindungen. Die Methylverbindung schmilzt bei $135.5-136^\circ$, die Äthylverbindung bei $82-83^\circ$. Sie sind in Azeton und CH_2Cl_2 in der Kälte sehr leicht löslich, in den meisten anderen organischen Solventien weniger gut, in Wasser und Äthanol sehr wenig. Die heißen wäßrigen Lösungen reagieren bald stark sauer.

Beim Kochen solcher Lösungen sollte Hydrolyse nach



oder



eintreten, wobei jeweils 2 Mol starke Säure gebildet werden, die mit NaOH gegen Methylrot zu erfassen sind. Es scheint jedoch die Hydrolyse nicht so einfach zu verlaufen, weil der Indikator nicht scharf von rot nach gelb umschlug. Nach einstündigem Kochen lagen die titrierten Werte rund 3 % zu hoch.

Kocht man die Verbindungen mit 2 n Lauge, so wird bei der Methylverbindung Universal-Indikator (Merck) vom entweichenden NH_3 rasch blau gefärbt ($\text{pH} > 9$). Bei der Äthylverbindung wird nur $\text{pH} 8$ erreicht und kein NH_3 frei; dabei färbt sich die alkalische Lösung intensiv gelb.

Zur quantitativen NH_3 -Bestimmung wurden die Proben 20 min in 30 %iger NaOH erhitzt. Dabei erwiesen sich Methan- und Äthansulfonamid als völlig beständig, während bei den Nitrido-Verbindungen wechselnde NH_3 -Mengen frei wurden.

Schließlich wurde noch versucht, den Stickstoff durch Verseifung mit starken Säuren zu bestimmen. Als Säure wurde HCl (1:1) oder H_2SO_4 (1:1 und 4:1) bei verschiedenen Temperaturen (100 bis 300°) verwendet, jedoch erfolglos. Selbst N-Bestimmungen nach KJELDAHL (46) mit Se , CuSO_4 und HgO als Katalysator lieferten zu niedrige und schwankende Werte. Alkylsulfonamide und Dialkylsulfon-imide gaben dagegen bei Verseifung mit H_2SO_4 (4:1) (1 h bei 200°) theoretische N-Werte.

So konnten bislang bei den Nitrido-Verbindungen die durch Elementaranalyse ermittelten N-Werte durch Überführung des N in NH_3 noch nicht bestätigt werden.

Sowohl Verlauf der Darstellung als auch chemisches Verhalten der Trialkylsulfon-nitride bedürfen noch weiterer klärender Versuche.

Beschreibung der Versuche

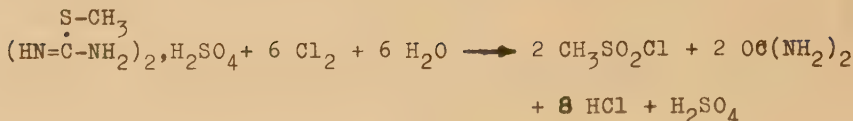
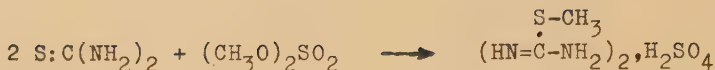
Ausgangsstoffe

Methansulfochlorid (17)(23)



(A) Eine Lösung von 248 g (1 mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 H_2O in 400 ml Wasser wird mit 126 g (1 mol) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ im 1 l Dreihalskolben kräftig gerührt, wobei unter Erwärmung ($50-60^\circ$) Reaktion eintritt. Nach 20 min wird in die homogene Lösung bei $0-5^\circ$ ein kräftiger Cl_2 -Strom eingeleitet. Die Temperatur läßt sich nur durch ein gutes Kühlbad und Einwerfen von ca. 200 g fein gestoßenem Eis während des Chlorierens etwa konstant halten. Sobald sich der Gasraum über der Lösung grün färbt (60-90 min), stellt man den Cl_2 -Strom ab, rührt noch 10 min weiter und läßt das noch mit Cl_2 gesättigte Gemisch dann eine halbe Stunde bei Raumtemperatur stehen. Die obere grün gefärbte Schicht wird verworfen, die untere hellgelbe, meist mit abgeschiedenem Na_2SO_4 vermengte Schicht wird mit ca. 200 ml Eiswasser versetzt und dreimal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden zuerst mit kalter 5 %iger NaHSO_3 -Lösung Cl_2 -frei gemacht, dann mit eiskalter 2 n NaOH , zuletzt mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 oder CaCl_2 (3-4 h) wird der Äther abdestilliert.

Ausbeute: 68 g (60 % der Theorie)



(B) Zu 76 g (1 mol) S:C(NH₂)₂ und 10 ml Wasser im 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden 70 g (0.55 mol) (CH₃O)₂SO₂ gegeben. Unter Erwärmung, Braunfärbung und Gasentwicklung tritt heftige Reaktion ein. Nach deren Abklingen wird 1 h zum Rückfluß erhitzt (170-180°). Der erkaltete Reaktionskuchen wird in ca. 400 ml Wasser aufgeschlämmt und wie vorher beschrieben chloriert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht wie bei (A).

Ausbeute: 74 g (65 % der Theorie)

CH₃SO₂Cl geht bei 54° und 14 Torr als farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit über.

CH₃SO₂Cl: 203.8, 220.0 mg Sbst; 17.2, 18.6 ml 0.1 n AgNO₃
 (114.6) Ber. Cl 30.9
 Gef. Cl 30.0, 30.0

Äthansulfochlorid (17)(23)

Es wurde nach Methode (A) und (B) gewonnen.

(A) 248 g (1 mol) Na₂S₂O₃, 5 H₂O in 400 ml Wasser und 200 ml Methanol werden mit 154 g (1 mol) (C₂H₅O)₂SO₂ kräftig geführt. Durch Erwärmen auf 40° wird die Reaktion in Gang gebracht. Die homogene Lösung wird dann wie beschrieben bei 0-5° chloriert.

Nach Abgießen der grün gefärbten Schicht muß man 300-400 ml Eiswasser zugeben, damit sich Wasser/Methanol-Schicht und Äther besser trennen.

Ausbeute: 68 g (53 % der Theorie)

(B) 76 g (1 mol) $S \cdot C(NH_2)_2$ und 85 g (0.55 mol) $(C_2H_5O)_2SO_2$ werden im 1 l Dreihalskolben mit Luftkühler im Ölbad langsam (30 min) auf 130° erhitzt, wobei Verflüssigung eintritt. Durch vorsichtiges Umschwenken des Kolbens samt Kühler wird die Reaktion befördert. Dabei erfolgt unter Gasentwicklung und Braunfärbung Verfestigung. Nach Beginn der Gasentwicklung wird 2 h auf $170-180^\circ$ erwärmt. Der erkaltete Reaktionskuchen wird in 400-500 ml Wasser aufgeschlämmt und wie vorher chloriert.

Ausbeute: 73 g (56 % der Theorie)

$C_2H_5SO_2Cl$ destilliert bei 70° und 18 Torr als farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit über.

$C_2H_5SO_2Cl$: 221.2, 186.3 mg Sbst; 16.6, 14.0 ml 0.1 n $AgNO_3$
(128.6) Ber. Cl 27.6
Gef. Cl 26.6, 26.7

Propansulfochlorid (26)(27)

a) $C_3H_7 \cdot SCN$

116 g (1.2 mol) K SCN werden in 500 ml Äthanol (96 %ig) am Rückflußkühler erhitzt. Einige Minuten nach Zugabe von 123 g (1 mol) $C_3H_7 \cdot Br$ (aus $C_3H_7 \cdot OH$ und Br_2 mit 77 % Ausbeute (47)) erfolgt Abscheidung von KBr. Unter mechanischem Rühren wird 2 h am Rückflußkühler kräftig zum Sie-

den erhitzt. In der Kälte wird das ausgeschiedene KBr abfiltriert und das Äthanol abdestilliert. Das während der Destillation erneut ausgeschiedene KBr/KSCN-Gemisch wird nochmals abfiltriert. Nach einem Verlauf von Äthanol/ $C_3H_7 \cdot Br$ erhält man schließlich $C_3H_7 \cdot SCN$.

$C_3H_7 \cdot SCN$ siedet bei 54° und 13 Torr. Es ist eine farblose, übelriechende Flüssigkeit, die mit Wasser nicht mischbar ist.

Ausbeute: 68 g (67 % der Theorie bez. auf $C_3H_7 \cdot Br$)

b) $C_3H_7 \cdot SO_2Cl$



In eine Mischung von 101 g (1 mol) $C_3H_7 \cdot SCN$ und ca. 800 ml Wasser wird unter kräftigem Rühren bei 10° bis zur bleibenden Grünfärbung ein starker Cl_2 -Strom eingeleitet (2 h). Die mit Cl_2 gesättigte Mischung bleibt über Nacht in Eiswasser stehen. Am Morgen wird der größte Teil der wäßrigen Phase abgegossen und das gelbliche Öl in Äther aufgenommen. Beim Ausäthern ist wegen des vorhandenen giftigen $Cl \cdot CN$ äußerste Vorsicht geboten! Die Ätherauszüge werden nach Befreiung von Cl_2 und Säure über Na_2SO_4 getrocknet (3-4 h) und schließlich der Äther abdestilliert.

$C_3H_7 \cdot SO_2Cl$ geht bei $76-78^\circ$ und 15 Torr als schwere, farblose, stechend riechende Flüssigkeit über. Es wird nach einigen Stunden, vermutlich durch $(Cl \cdot CN)_3$, trüb.

Ausbeute: 110 g (77 % der Theorie bez. auf $C_3H_7 \cdot SCN$)

$C_3H_7 \cdot SO_2Cl$: 299.1, 320.2 mg Subst; 20.2, 21.4 ml 0.1 n $AgNO_3$
(142.6) Ber. Cl 24.9
Gef. Cl 24.0, 23.7

Butansulfochlorid (26)(27)

a) $C_4H_9 \cdot SCN$

116 g (1.2 mol) K SCN in 500 ml Äthanol und 137 g (1 mol) $C_4H_9 \cdot Br$ (aus $C_4H_9 \cdot OH$ und Br_2 mit 86 %iger Ausbeute (47)) werden 2 h unter starkem Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird gekühlt, vom KBr bzw. KBr/KSCN abfiltriert und das Äthanol abdestilliert.

$C_4H_9 \cdot SCN$ destilliert bei 74° und 16 Torr als farblose, übelriechende Flüssigkeit über. Es ist mit Wasser nicht mischbar.

Ausbeute: 92 g (80 % der Theorie bez. auf $C_4H_9 \cdot Br$)

b) $C_4H_9 \cdot SO_2Cl$

In ein Gemisch von 115 g (1 mol) $C_4H_9 \cdot SCN$ und ca. 800 ml Wasser wird bei 15° wie vorher beschrieben Cl_2 eingeleitet (2 h). Die mit Cl_2 gesättigte Lösung bleibt über Nacht in Eiswasser stehen. Nach Abgießen der wäßrigen Schicht wird das abgeschiedene Sulfochlorid in Äther aufgenommen (Vorsicht $Cl \cdot CN!$) und die Ätherphase von Cl_2 und Säure befreit. Nach Trocknen wird der Äther abdestilliert.

$C_4H_9 \cdot SO_2Cl$ geht bei $95-96^\circ$ und 18 Torr als schwere, farblose und stechend riechende Flüssigkeit über. Auch hier tritt nach einigen Stunden Trübung ein.

Ausbeute: 134 g (86 % der Theorie bez. auf $C_4H_9 \cdot SCN$)

$C_4H_9 \cdot SO_2Cl$: 303.3, 298.6 mg Sbst; 18.7, 18.3 ml 0.1 n $AgNO_3$
(156.6) Ber. Cl 22.6
Gef. Cl 21.9, 21.7

Methan- und Äthansulfonamid

0.5 mol Alkylsulfochlorid in 100 ml CH_2Cl_2 wird bei -10° bis -5° unter Rühren und NH_3 -Einleiten in mit NH_3 gesättigtes CH_2Cl_2 (200 ml) eingetropft (90 min), wobei sich NH_4Cl und später auch Amid abscheiden. Während der Zugabe verhindert N_2 -Atmosphäre Reaktion am Tropftrichterrohr; nachher wird noch 30 min NH_3 eingeleitet. Nach Abdestillieren des CH_2Cl_2 wird das NH_4Cl /Amid-Gemisch mit wasserfreiem Azeton (100, 70, 50, 30 ml) in der Kälte extrahiert, die klare Azetonlösung auf ca. 80 ml eingengt, das Amid mit 200 ml trockenem Benzol gefällt, bei 5° auf einer Fritte gesammelt und 2 h an der Luft stehen gelassen. Es enthält noch etwa 1 % NH_4Cl .

Ausbeute: $CH_3SO_2NH_2$ 43 g (90 % der Theorie)

$C_2H_5SO_2NH_2$ 47 g (86 % der Theorie)

Für die Darstellung der Hg-Verbindungen der Amide wird die Methylverbindung noch aus Benzol/Äthanol 4:1, die Äthylverbindung beim Mischungsverhältnis 10:1 umkristallisiert. Man erhält dann rein weiße Kristallblättchen, die praktisch Cl^- -frei sind. Fp. $90-92^\circ$; Fp. 59° .

$CH_3SO_2NH_2$: 10.818 mg Sbst; 26.42 mg $BaSO_4$

(95.1) Ber. S 33.7

Gef. S 33.5

101.2 mg Sbst; 10.65 ml 0.1 n H_2SO_4

Ber. N 14.7

Gef. N 14.7

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$: 106.2 mg Sbst; 9.66 ml 0.1 n H_2SO_4

(109.1) Ber. N 12.8

Gef. N 12.7

Propan- und Butansulfonamid

0.25 mol Sulfochlorid in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei $5-10^\circ$ unter Rühren und NH_3 -Einleiten in mit NH_3 gesättigtes CH_2Cl_2 (150 ml) eingetropft (45 min): zuerst Trübung, dann Abscheidung von sehr feinem NH_4Cl und Amid. Nach Zugabe des Sulfochlorids wird unter Rühren noch 90 min NH_3 eingeleitet. Das nach Abdampfen des CH_2Cl_2 zurückbleibende zähflüssige NH_4Cl /Amid-Gemisch wird einige Male mit trockenem Azeton ausgezogen und das Azeton weitgehend verdampft. Beim Abkühlen erhält man das Amid als Kristallbrei; es ist fast Cl^- -frei.

Ausbeute: $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$ 18.5 g (60 % der Theorie)

$\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$ 25.0 g (72 % der Theorie)

Zur Bereitung der Hg-Verbindungen werden die Amide aus Benzol (mit sehr geringem Äthanolzusatz) bzw. nur aus Benzol umkristallisiert. Fp. 51° ; Fp. $46-47^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$: 150.0 mg Sbst; 12.27 ml 0.1 n H_2SO_4

(123.2) Ber. N 11.4

Gef. N 11.5

$C_4H_9 \cdot SO_2NH_2$:	175.1 mg Sbst;	12.90 ml 0.1 n H_2SO_4
(137.2)	Ber. N	10.2
	Gef. N	10.3

Analysenmethoden

Zur S-Bestimmung in den Alkylsulfonamiden und deren Derivate bedienen wir uns der Quarzapparatur von GROTE und KREKELER (48).

Je nach S-Gehalt werden 50-200 mg Substanz in einem Porzellanschiffchen in das Quarzrohr gebracht. Die Vorlage enthält 50 ml 3 %ige (bei hohem S-Gehalt 10 %ige) H_2O_2 -Lösung. Wenn genügend Luft (bei hohem S-Gehalt O_2) das heiße Quarzrohr durchströmt, wird die Substanz durch vorsichtiges Anheizen langsam (15 min) verbrannt. Die im Absorptionsgefäß entstandene verdünnte H_2SO_4 wird ohne weiteres mit m/50 $BaCl_2$ -Lösung im Überschuß gefällt.

Bei den Hg enthaltenden Verbindungen gelangt das Hg mit in die Vorlage (wo es nach einigen Versuchen die Glasfritte verstopft) und von dort schließlich mit dem $BaSO_4$ in den Filtertiegel. Erst beim Glühen des $BaSO_4$ wird es vertrieben.

Einige S-Werte wurden nach der Mikromethode von CARIUS unter extremen Bedingungen (16 h bei 315°) ermittelt.

Für die Cl-Bestimmung in den Sulfochloriden wurden 200-300 mg in ein Wägegläschen eingewogen, mit 15 ml

Methanol die Substanz in ein hohes 150 ml Becherglas gespült, 10 ml 2 n NaOH zugefügt und 30 min auf ca. 90° erwärmt. In der Kälte wurde mit verdünnter HNO₃ angesäuert und das Halogen nach VOLHARD titriert.

Bei den Hg-Bestimmungen fällten wir Hg mit CH₃CS·NH₂ als HgS. Dazu löst man die Hg(II)-Salze der Amide und Imide mit 100 ml n HCl unter Erwärmen. Bei Siedebeginn fügt man 3 Spatelspitzen Thioazetamid zu und läßt 2-3 min kochen. Es bildet sich rein schwarzes HgS. Bei Hg(I)-Verbindungen werden außer HCl, 2 g KCl einige Tropfen Brom zugegeben. Nach Verkochen des Broms wird ebenfalls mit Thioazetamid gefällt. Die basische Hg-Verbindung wird mit 100 ml 2 n HCl und einigen Gramm NH₄Cl und KCl versetzt; man fügt in der Siedehitze Thioazetamid zu und läßt 10 min gelinde sieden. Das HgS ist hier nach grüngrau verfärbt. Alle HgS-Fällungen bleiben 45-60 min stehen. Dann wird der Niederschlag in A₂ Filtertiegeln gesammelt, 3 mal mit heißem Wasser gewaschen, trocken gesaugt und 1 h bei 120° getrocknet. Bei der Analyse der basischen Hg-Verbindung muß man A₁ Filtertiegel benutzen. Für die folgenden Beleganalysen wurde eine HgCl₂-Lösung (Fixanal) verwendet, die 10 mg Hg in 1 ml enthält.

Versuch	HgCl ₂ -Lsg.	Auswaage	entspricht	Relat. Fehler
Nr.	mg Hg	mg HgS	mg Hg	%
1	100	116.0	100.0	+ 0.0
2	100	115.9	99.9	- 0.1
3	100	116.3	100.3	+ 0.3
4	100	116.2	100.2	+ 0.2
5	180	209.7	180.8	+ 0.5
6	180	209.4	180.5	+ 0.3
7	180	209.0	180.2	+ 0.1
8	180	209.6	180.7	+ 0.4
9	200	232.5	200.4	+ 0.2
10	200	232.1	200.1	+ 0.1
				Ø + 0.2

Die N-Bestimmungen erfolgten nach der Mikromethode von DUMAS (49) oder nach Verseifung der Verbindungen mit 80 %iger H_2SO_4 durch Überdestillieren des NH_3 im Wasserdampfstrom in 0.1 n H_2SO_4 und Zurücktitrieren mit 0.1 n NaOH.

Umsetzungen der Alkylsulfonamide

a) mit Sulfochloriden

Dimethansulfon-imid

9.5 g (0.1 mol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ werden im Reagenzglas ($\varnothing$ 40 mm, Länge 180 mm) zu 5-10 ml Wasser gegeben und auf $0-5^\circ$ gekühlt. Unter heftigem Rühren (Spiralrührer) läßt man gleichzeitig aus 2 Büretten 11.6 ml = 17.1 g (0.15 mol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ($d_{20} = 1.470$) und 30 ml 10 n (0.3 mol) NaOH so zutropfen, daß immer ein kleiner Sulfochlorid-Überschuß vorliegt. Nach Zugabe des Sulfochlorids (35 min) und der Lauge (45 min) wird 10 min weitergerührt, die noch alkalische Mischung mit 10 ml (0.125 mol) HCl ($d_{20} = 1.188 \sim 38\%$) angesäuert und im Vakuum zur Trockene gedampft (siedendes Wasserbad). Das Gemisch wird heiß in den Exsikkator gebracht und im Vakuum über frischem KOH so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach HCl verschwunden ist (1-2 Tage). Vakuum und KOH werden mehrmals erneuert. Mit kaltem Azeton (80, 60, 40 ml) wird das Imid extrahiert, die klare Azetonlösung auf ein Viertel eingengt, nach Zugabe des gleichen Volumen Wassers

mit wenig Tierkohle entfärbt, filtriert und bis auf ca. 40 ml Volumen wiederum eingedampft. Beim Kühlen scheiden sich weiße Kristalle ab, die auf der Fritte scharf abgesaugt werden. Sie bleiben zum Trocknen 2 h an der Luft stehen.

Ausbeute: 16.5 g (86 % der Theorie)

Das Imid kristallisiert mit 1 Mol Wasser. Es reagiert stark sauer und läßt sich mit Laugen gegen Methylrot scharf titrieren.

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$: Einwaage 222.2 mg Sbst; 11.47 ml 0.1 n NaOH
(191.2) Titriert 219.3 mg (98.7 % der Einwaage)

Beim Erhitzen auf 120° (1 h) wird das Kristallwasser vollständig abgegeben.

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{H}$: Einwaage 308.0 mg Sbst; 17.48 ml 0.1 n NaOH
(173.2) Titriert 302.8 mg (98.3 % der Einwaage)

Nach Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol 1:1 schmilzt es bei $151\text{--}153^\circ$.

10.959 mg Sbst; 29.58 mg BaSO_4

Ber. S 37.0

Gef. S 37.1

3.932 mg Sbst; 0.284 ml N_2 bei $22^\circ/746$ Torr

Ber. N 8.1

Gef. N 8.2

Diäthansulfon-imid

Zu 10.9 g (0.1 mol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ in 5-10 ml Wasser werden unter heftigem Rühren zwischen $5\text{--}10^\circ$ gleichzeitig 19.2 g

(0.15 mol) $C_2H_5SO_2Cl$ und 30 ml 10 n (0.3 mol) NaOH wie beschrieben zugetropft. Nach Zugabe des Sulfochlorids (50 min) und der Lauge (60 min) wird noch 15 min weitergerührt, die alkalische Lösung mit 10 ml konz. HCl (38 %ig) versetzt und im Vakuum zur Trockene gedampft. Nach anhaftendes HCl wird im Vakuumexsikkator über KOH entfernt. Wie vorher wird extrahiert, Wasser zugegeben, mit Tierkohle entfärbt und die wäßrige Lösung fast ganz eingedampft. In der Kälte werden die abgeschiedenen Kristalle gut trocken gesaugt und bleiben eine Nacht an der Luft stehen.

Ausbeute: 16.0 g (80 % der Theorie)

Das Imid kristallisiert wasserfrei und läßt sich ebenfalls mit Lauge gegen Methylrot titrieren. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin 10:1 schmilzt es bei 79° .

$(C_2H_5SO_2)_2N \cdot H$: Einwaage 214.9 mg Sbst; 10.59 ml 0.1 n NaOH
(201.3) Titriert 213.2 mg (99.2 % der Einwaage)

122.0 mg Sbst; 6.10 ml 0.1 n H_2SO_4

Ber. N 7.0

Gef. N 7.0

Dibutansulfon-imid

Zu 13.7 g (0.1 mol) $C_4H_9 \cdot SO_2NH_2$ in ca. 10 ml Wasser werden unter heftigem Rühren zwischen $15-20^{\circ}$ gleichzeitig 23.4 g (0.15 mol) $C_4H_9 \cdot SO_2Cl$ und 30 ml (0.3 mol) NaOH getropft (Sulfochlorid: 70 min; Lauge 80 min). Danach wird noch 20 min weitergerührt und dann ebenso lange im Wasserbad auf ca. 80° erwärmt. Dann werden 10 ml konz. HCl zugefügt und im Vakuum zur Trockene gedampft. Der

schmierige Rückstand bleibt im Exsikkator über KOH stehen, bis der Geruch nach HCl verschwunden ist (2-3 Tage). Es wird mit Azeton extrahiert und das Azeton verdampft, wobei das Imid als hellgelbe Kristallmasse anfällt.

Ausbeute: 18.8 g (73 % der Theorie)

Es wird portionsweise aus Wasser umkristallisiert. Die weißen kristallwasserfreien Nadeln schmelzen bei 84-85°. Mit Lauge läßt es sich gegen Methylrot titrieren.

$(C_4H_9 \cdot SO_2)_2N$ H: Einwaage 169.8 mg Sbst; 6.33 ml 0.1 n NaOH
(257.4) Titriert 162.9 mg (96.0 % der Einwaage)

159.7 mg Sbst; 6.27 ml 0.1 n H_2SO_4

Ber. N 5.4

Gef. N 5.5

Hg(II)-Salze von Dimethan-, Diäthan- und Dibutansulfon-imid

Zu 10 mmol des jeweiligen Dialkylsulfon-imids in 10 (60, 150) ml Wasser werden 1.6 g (5 mmol) $Hg(NO_3)_2$ in 10 (20, 50) ml 1 %iger HNO_3 in der Hitze getropft. Je nach Löslichkeit des entstehenden Salzes beginnt sofort oder erst nach einiger Zeit Abscheidung weißer Kristalle, die bei 5-10° auf einer Fritte (G 3) gesammelt, je zweimal mit kaltem Wasser und absol. Äthanol gewaschen werden und zum Trocknen 1-2 h an der Luft stehen bleiben.

$[(CH_3SO_2)_2N]_2 Hg$: Ausbeute: 2.5 g (92 % der Theorie)
(545.0) 291.6, 275.2 mg Sbst; 124.7, 117.9 mg HgS
Ber. Hg 36.8
Gef. Hg 36.9, 36.9

In 100 ml der bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung sind
0.9 g des Salzes gelöst.

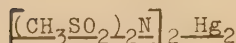
$[C_2H_5SO_2)_2N]_2 Hg$: Ausbeute: 2.7 g (90 % der Theorie)
(601.1) 260.8, 272.8 mg Sbst; 101.8, 106.6 mg HgS
Ber. Hg 33.4
Gef. Hg 33.6, 33.7

In 100 ml der bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung sind
0.5 g des Salzes gelöst.

$[C_4H_9SO_2)_2N]_2 Hg$: Ausbeute: 3.2 g (90 % der Theorie)
(713.3) 209.5 mg Sbst; 67.9 mg HgS
Ber. Hg 28.1
Gef. Hg 27.9

In 100 ml der bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung sind
0.1 g des Salzes gelöst.

Hg(I)-Salze der Dialkylsulfon-imide



Zu 3.8 g (20 mmol) $(CH_3SO_2)_2N \cdot H_2O$ in 50 ml Wasser läßt
man bei Raumtemperatur aus einer Bürette verdünnte sal-
petersaure $Hg_2(NO_3)_2$ -Lösung im Überschuß fließen: rasche

Abscheidung rein weißer Kristallnadelchen. Sie werden bei 5° abgesaugt, zweimal mit eiskaltem Wasser, dann mit Äthanol und Äther gewaschen und bleiben 2 h an der Luft stehen.

Ausbeute: 4.0 g (54 % der Theorie)

Das Salz ist besser in Wasser löslich als die entsprechende Hg(II)-Verbindung. Bei vorsichtigem Arbeiten - kleinen Mengen und nicht zu hohen Temperaturen (etwa 50°) - läßt es sich aus Wasser umkristallisieren. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen färbt sich die Lösung grau.

$[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2 \text{Hg}_2$: 239.7, 226.8 mg Sbst; 150.6, 143.1 mg HgS
(745.6) Ber. Hg 53.8
Gef. Hg 54.2, 54.4

In 100 ml der bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung sind 1.6 g der Verbindung gelöst.

$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]_2 \text{Hg}_2$

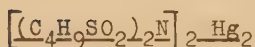
Zu 2.0 g (10 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{H}$ in 150 ml Wasser läßt man in der Hitze unter Rühren $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung im Überschuß tropfen, wobei sich bald weiße Kristallnadelchen abscheiden. Sie ballen sich beim Abkühlen zu einem dicken Kristallbrei zusammen, der auf einer Nutsche abgesaugt, je zweimal mit kaltem Wasser und Äthanol und schließlich mit Äther gewaschen wird. Die Verbindung bleibt 2 h an der Luft stehen.

Ausbeute: 2.6 g (65 % der Theorie)

$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]_2 \text{Hg}_2$: 250.4, 261.8 mg Sbst; 146.3, 152.5 mg HgS
(801.7) Ber. Hg 50.0
Gef. Hg 50.4, 50.2

Die Verbindung läßt sich aus siedendem Wasser leicht umkristallisieren, allerdings entstehen auch bei langsamen Abkühlen sehr feine Kristalle.

In 100 ml der bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung sind 0.5 g der Verbindung gelöst.



Zu 2.6 g (10 mmol) $(C_4H_9SO_2)_2N \cdot H$ in 150 ml Wasser wird in der Hitze und unter Rühren langsam $Hg_2(NO_3)_2$ -Lösung im Überschuß getropft, wobei die $Hg(I)$ -Verbindung sogleich als weißer Niederschlag ausfällt. In der Kälte auf einer Nutsche gesammelt, wird er mehrmals mit Wasser gewaschen, gut abgesaugt und eine Nacht über $CaCl_2$ getrocknet.

Ausbeute: 4.1 g (90 % der Theorie)

$[(C_4H_9SO_2)_2N]_2Hg_2$	210.1 mg Subst;	106.5 mg HgS
(914.0)	Ber. Hg 43.9	
	Gef. Hg 43.7	

Die Verbindung läßt sich aus absol. Äthanol gut umkristallisieren. Sie fällt beim Kühlen in feinen Nadeln aus.

In 100 ml der bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung sind 0.05 g der Verbindung gelöst.

Umsetzung von $N_2H_4 \cdot H_2O$ mit CH_3SO_2Cl

Symmetrisches Dimethansulfon-hydrazid

Zu 2.5 g (50 mmol) $N_2H_4 \cdot H_2O$ (99 %ig) wird unter Verwendung der bei der Imid-Darstellung beschriebenen Apparatur bei 5° unter heftigem Rühren CH_3SO_2Cl getropft, bis die

Mischung sauer reagiert. Dann wird gleichzeitig Sulfochlorid und Lauge zugegeben. Schon während der Umsetzung scheidet sich symmetrisches Dimethansulfon-hydrazid ab. Nach Zugabe von 11.4 g (100 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (50 min) und 40 ml 5 n (200 mmol) NaOH (60 min) wird die jetzt alkalische Suspension abgesaugt und das Filtrat noch 15 min gerührt.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt das Hydrazid bei $163\text{--}164^\circ$ unter Zersetzung.

Ausbeute: 2.2 g (23 % der Theorie bez. auf $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)

$(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH-})_2$: 49.4, 45.2 mg SbSt; 121.6, 113.3 mg BaSO_4

(188.2) Ber. S 34.1

Gef. S 33.8, 34.4

3.180 mg SbSt; 0.420 ml N_2 bei $21^\circ/740$ Torr

Ber. N 14.9

Gef. N 14.9

Symm. Dimethansulfon-hydrazid bildet weiße Kristallblättchen, die in kaltem Wasser, Methanol, Äthanol, Azeton, Äther, Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 schwer löslich sind; mit Pyridin hingegen geht es in Lösung. Aus Wasser, 2 n HCl, Methanol, Äthanol und Azeton läßt es sich leicht umkristallisieren. Verdünnte Laugen und NH_3 lösen bei gelindem Erwärmen unter Gasentwicklung; beim Abkühlen erfolgt keine Kristallabscheidung mehr.

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Hg}$

0.95 g (5 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\text{CH}_3$ in 25 ml Wasser aufgeschlämmt und 1.62 g (5 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 25 ml 1 %iger HNO_3 werden kalt zusammengegossen. Beim Erwärmen erfolgt

Lösung unter Gasentwicklung. Nach Filtrieren scheiden sich beim Abkühlen weiße Kristallnadeln aus, die auf der Fritte mit Wasser und Äthanol gewaschen und 15 min bei 110° getrocknet werden.

Ausbeute: 1.2 g (66 % der Theorie)

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2 \text{Hg}$	183.7 mg Sbst;	120.6 mg HgS
(358.8)	Ber. Hg	55.9
	Gef. Hg	56.6

Die Verbindung entfärbt rasch MnO_4^- und gibt mit NaOH gelbes HgO . Ihre heiße wäßrige Lösung wird nach einiger Zeit etwas grau.

Methansulfonhydrazon des Azetons

Das Filtrat von der Dimethansulfon-hydrazid-Lösung wird mit HCl neutralisiert und im Vakuum zur Trockene gedampft, der Rückstand über P_2O_5 getrocknet und mit wasserfreiem Azeton kalt extrahiert. Nach Verdampfen des Azetons bleibt ein Sirup zurück, der beim Kühlen erstarrt.

Ausbeute: 1.3 g (17 % der Theorie bez. auf $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Nach zweimaligen Umkristallisieren aus Benzol erhält man rein weiße Kristalle, die bei $116-118^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Azeton, CHCl_3 , weniger in Benzol und unlöslich in CCl_4 und Petroläther.

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	81.3, 76.3 mg Sbst;	128.0, 119.2 mg BaSO_4
(150.3)	Ber. S	21.3
	Gef. S	21.6, 21.5

b) thermische Behandlung

Versuche zur Umlagerung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ in $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{NH}_4$

Für die Versuche wurde ein mit seitlichem Ansatz versehenes starkwandiges Reagenzglas verwendet. Durch die obere Öffnung reichte ein Thermometer, dessen Quecksilberbehälter vollständig von Substanz umgeben war, fast bis zum Boden des Gefäßes. Der seitliche Ansatz war mit einem Trockenrohr verbunden, wodurch das Eindringen von Paraffindämpfen und Feuchtigkeit verhindert und zugleich der Druck ausgeglichen wurde.

4.8 g (50 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (über P_2O_5 im Vakuum getrocknet) wurden im Paraffinbad langsam auf 170° (1 h) erhitzt, dann auf 200° (2 h) und schließlich auf 250° (7 h). Die Amidschmelze färbte sich nach und nach braunschwarz, ein Teil sublimierte an kalte Stellen des Reagenzglases. Die erstarrte Schmelze (4.5 g) wurde mit kaltem Azeton digeriert und vom Unlöslichen (0.3 g) abfiltriert. Dieser unlösliche, braune Rückstand wurde einer NH_3 -Bestimmung unterworfen. 0.3 g entsprachen 21.0 ml 0.1 n $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim$ 0.4 g $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{NH}_4$. Die mit HNO_3 neutralisierte, braune Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und bis auf ca. 15 ml eingedampft. Zu der noch heißen Lösung wurde 1 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 5 ml 1 %iger HNO_3 gegeben und gekühlt: keine Abscheidung von schwer löslichem $[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2\text{Hg}$.

Die Azetonlösung enthielt 4.2 g gefärbte, stark nach organischen S-Verbindungen riechende Substanz, deren gelbe Farbe mit kaltem Benzol nicht auszuwaschen war. Eine umkristallisierte Probe schmolz bei $89-91^\circ$ (Amid). Die Substanz reagierte in Wasser sauer (pH 3-4), gab mit verdünnter HCl kein SO_2 , entfärbte aber MnO_4^- (485 mg in 2 n H_2SO_4 entfärbten 1.7 ml 0.1 n MnO_4^- -Lösung). Mit

NaOH entwich NH_3 (413 mg Substanz entsprachen 4.2 ml 0.1 n $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 71$ mg NH_3). Mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ entstand sofort eine weiße Fällung (Amid!), mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung augenblicklich Schwarzfärbung.

Offenbar findet also bei trockenem Erhitzen von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (7 h auf 250°) keine nachweisbare Umlagerung in $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{NH}_4$ statt.

c) mit Cl_2 oder $\text{Cl}\cdot\text{OH}$

Versuch zur Gewinnung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{Cl}$

In eine Lösung von 4.8 g (50 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und 2 g (50 mmol) NaOH in 150 ml Wasser werden unter Kühlung 3.5 g (100 mmol) Cl_2 (30 min) eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen, farblosen Körpers. Nach Einleiten der berechneten Cl_2 -Menge wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Wasser und Trocknen über P_2O_5 (2 h) schmilzt die Substanz bei $82-84^\circ$. Rasch erhitzt, verpufft sie.

Ausbeute: 3.7 g (45 % der Theorie ber. für $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}\cdot\text{Cl}_2$)

67.0 mg Sbst; 94.0 mg BaSO_4

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{Cl}$: Ber. S	24.7;	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}\cdot\text{Cl}_2$: Ber. S	19.5;
(129.6)		(164.1)	Gef. S 19.3

Es entsteht also auch hier sofort N-Dichlor-methan-sulfonamid.

d) mit Hg(II)-nitrat

CH₃SO₂·NHg: Gewinnung

1.9 g (20 mmol) CH₃SO₂NH₂ (Cl⁻-frei) in 150 ml Wasser werden auf ca. 80° erwärmt und dann die Flamme abgestellt. Aus einer Bürette läßt man unter Umrühren 3.2 g (10 mmol) Hg(NO₃)₂ in 30 ml 1 %iger HNO₃ - zuerst sehr langsam - zutropfen (30 min). Nach Zugabe von ca. 7 ml trübt sich die Lösung und alsbald tritt Bildung sehr feiner Kristalle ein. Nach allmählichem Abkühlen auf 10° werden die rein weißen Kristalle auf einer kleinen Fritte (G 3) gesammelt, je zweimal mit Wasser und Äthanol gewaschen, trocknen gesaugt und 1 h an der Luft stehen gelassen. Die lufttrockene Verbindung wird analysiert.

Ausbeute: 2.4 g (82 % der Theorie bez. auf Hg(NO₃)₂)

CH₃SO₂·NHg: 168.6, 170.2 mg Sbst; 133.5, 134.6 mg HgS

(293.7) Ber. Hg 68.3

Gef. Hg 68.3, 68.2

285.6, 284.6 mg Sbst; 228.1, 225.8 mg BaSO₄

Ber. S 10.9

Gef. S 11.0, 10.9

6.854 mg Sbst; 0.299 ml N₂ bei 22°/ 730 Torr

Ber. N 4.77

Gef. N 4.85

CH₃SO₂·NHg: Einwirkung von NaOH

3 g (10 mmol) CH₃SO₂·NHg wurden durch Erwärmen auf maximal 60° in 100 ml 4 n NaOH gelöst, 100 ml Wasser zugegeben und durch Einleiten von Wasserdampf 15 min gekocht. Schon

ab 70° trat Trübung und schließlich Abscheidung eines weißlichen Körpers ein, der sich gut absetzte. Er wurde in Wasser aufgeschlämmt und nach Absetzen die überstehende Lösung abgegossen. Wenn diese neutral reagierte, wurde der Körper auf einer Fritte gesammelt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und über Nacht an der Luft stehen gelassen.

Ausbeute: 1.6-1.9 g (53-63 % der Einwaage)

Die beiden ersten Volumina der abgegossenen Mutterlauge wurden mit HCl neutralisiert (Methylrot) und im Vakuum zur Trockene gedampft. Der Rückstand, 2 h bei 110° getrocknet, wurde mit wasserfreiem Azeton extrahiert. Beim Abdampfen des Azetons hinterblieb ein Sirup, der, mit einigen Amidkristallen geimpft, rasch erstarrte. Mit kaltem Benzol wurde die Substanz (0.3 g) vom Methylrot befreit. Eine aus Benzol/Äthanol 4:1 umkristallisierte Probe schmolz bei $89-91^{\circ}$ (Fp. Amid: 90° , 92°).

Es wird somit bei der Einwirkung von Lauge auf $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHg}$ $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ in Freiheit gesetzt.

Die qualitative Analyse der abgeschiedenen Hg-Verbindung ergab neben Hg noch deutlich S und O.

Der Glührückstand betrug bei 222.1 mg Einwaage und Glühen bei ca. 800° (30 min) im Simon-Müller Ofen 1.2 mg (0.5 %). Er löste sich in Wasser und enthielt Na^+ und SO_4^{-2} .

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse von Hg, S und N aus 6 verschiedenen Versuchen sind in der Tabelle auf der nächsten Seite zusammengefaßt.

Analyse Nr.	Sbst.-Einwaage mg	HgS-Auwaage mg	Hg %
1	135.1	120.8	77.1
2	142.2	129.7	78.6
3	155.0	141.5	78.7
4	137.7	124.1	77.7
5	158.5	142.7	77.6
6	143.2	128.0	77.1
7	156.3	140.3	77.4
8	165.0	147.6	77.1
9	167.7	151.5	77.9
10	166.8	150.5	77.8
11	164.0	147.0	77.3
12	143.9	128.9	77.2
13	171.4	156.5	78.7
14	144.6	130.1	77.6
15	138.9	124.5	77.3
16	151.3	137.2	78.2
17	170.7	153.8	77.7
BaSO ₄ -Auswaage mg			S %
1	157.1	45.4	4.0
2	142.9	39.7	3.8
3	159.7	47.3	4.1
4	183.1	51.8	3.9
N ₂ -Volumen ml			N %
1	9.697	0.151 (21°/740 Torr)	1.76
2	12.011	0.196 (19°/735 Torr)	1.84

Die Bestimmung des Hg machte Schwierigkeiten. Beim Fällen mit Thioazetamid bildeten sich anfangs gelbe Niederschläge, die erst beim Kochen allmählich dunkel wurden. Das HgS fiel zudem äußerst fein an, weswegen A₁ Filtertiegel notwendig waren.

Der Durchschnittswert für Hg ist 77.7 %, für S 4.0 % und für N 1.80 %. Daraus berechnen sich Atomverhältnisse von

$$S : N : Hg = 1 : 1.03 : 3.10$$

Als Trocknungsverlust wurde die Gewichtsabnahme der lufttrockenen Substanz bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die Temperaturen wurden durch ein zweites Thermometer überprüft.

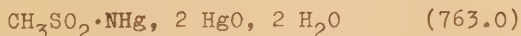
Vers. Nr.	Temp. °C	Zeit h	Gew.-Abnahme %	S : H ₂ O	Bemerkungen
1	110	1	1.5	1 : 0.7	Körper hellgelb, an Luft wieder weiß.
2	100 (0.1 Torr)	4	3.4	1 : 1.5	Körper hellgelb.
3	190	3	3.8	1 : 1.7	Körper gelb.
		1	3.8	1 : 1.7	
4	190	1	3.7	1 : 1.6	Körper blieb auch an der Luft tief gelb.
		1	4.0	1 : 1.8	
		1	4.1	1 : 1.8	
		1	4.2	1 : 1.9	
5	200	1	4.0	1 : 1.8	Körper noch tief gelb.
		1	4.2	1 : 1.9	
6	220	2	6.7	1 : 3.0	Körper bereits braungelb.
		1	7.8	1 : 3.5	
7	250	2	Körper war nach 1 h grauschwarz.		

Bereits bei 110° (1 h) verliert die Substanz 1.5 % (0.7 mol) gebundenes Wasser, bei 100° und 0.1 Torr (4 h) 3.4 % (1.5 mol) und bei 200° (2 h) schließlich 4.2 % (1.9 mol). Bei 220° (3 h) wird sie bereits braun und endlich bei 250° ziemlich rasch zersetzt.

Versuch 3-5 zeigen also, daß bei $190-200^{\circ}$ das relativ fest gebundene Wasser schon nach 1 h nahezu ganz abgegeben ist. Längeres Erhitzen bei der gleichen Temperatur steigert die Gewichtsabnahme nur unwesentlich.

Diese Gewichtsabnahme in % wurde zum S-Gehalt in % in Beziehung gesetzt, wobei für die Berechnung des Verhältnisses von S : H_2O für S = 4 % verwendet wurde.

Die Zusammenfassung der Untersuchungen ergibt, daß eine basische Hg-Verbindung vorliegt, die neben fest gebundenem Wasser nur noch einen CH_3SO_2N - Rest enthält. Es dürfte für sie die Summenformel



zutreffen: Ber. Hg 78.9; S 4.2; N 1.83; H_2O 4.7;
Gef. Hg 77.7; S 4.0; N 1.80; H_2O 4.0;

$C_2H_5SO_2 \cdot NHg$: Gewinnung

2.2 g (20 mmol) $C_2H_5SO_2NH_2$ (Cl^- -frei) in 70 ml Wasser werden zum Sieden erhitzt, dann die Flamme abgestellt. Aus einer Bürette läßt man unter Rühren während 10 min 3.2 g (10 mmol) $Hg(NO_3)_2$ in 30 ml 1 %iger HNO_3 zutropfen. Nach Zugabe von ca. 5 ml setzt Abscheidung rein weißer Kristalle ein, die bei 10° auf der Fritte gesammelt

und mit Wasser und Äthanol gewaschen werden. Sie bleiben 1 h an der Luft stehen und werden dann analysiert.

Ausbeute: 2.5 g (81 % der Theorie bez. auf $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$: 171.8, 179.3 mg Sbst; 130.2, 135.7 mg HgS

(307.7) Ber. Hg 65.2

Gef. Hg 65.3, 65.1

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$: Einwirkung von Lauge

1.5 g (5 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ werden in 100 ml n NaOH unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, wobei die Kristalle glatt in Lösung gehen. Auch bei längerem Kochen (10 min) bleibt die Lösung völlig klar und es entweicht kein NH_3 . Beim Abkühlen scheidet sich $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ in feinen Kristallen ab. Die überstehende, klare Lösung wird so oft dekantiert, bis neutrale Reaktion herrscht. Die auf der Fritte gesammelten, mit Wasser und Äthanol gewaschenen Kristalle sind rein weiß. Sie wurden nach einstündigem Stehen an der Luft analysiert.

Ausbeute: 0.9 g (60 % der Einwaage)

179.8, 171.2 mg Sbst; 135.9, 129.4 mg HgS

Ber. Hg 65.2

Gef. Hg 65.2, 65.2

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ läßt sich somit aus verdünnter Lauge unzer-
setzt umkristallisieren.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$

2.5 g (20 mmol) $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}_2$ (Cl^- -frei) werden in 80 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Nach Abstellen der Flamme werden 3.2 g (10 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 30 ml 1 %iger HNO_3

zugetropft (10 min), wobei sich vom ersten Tropfen an ein weißer, sehr feiner Niederschlag bildet. Er wird in der Kälte abgesaugt, mit Wasser und Athanol gewaschen und 2 h an der Luft stehen gelassen.

Ausbeute: 2.8 g (87 % der Theorie bez. auf $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$: 171.7, 171.6 mg Sbst; 124.1, 124.3 mg HgS

(321.8) Ber. Hg 62.3

Gef. Hg 62.3, 62.5

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ löst sich bei Erwärmen in 2 n NaOH auf und scheidet sich beim Kühlen wieder ab. Jedoch ist hier die Löslichkeit sehr begrenzt. Die hydrophobe Eigenschaft der Alkylkette tritt stärker in Erscheinung.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$

Zu 2.7 g (20 mmol) $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ (Cl^- -frei) gelöst in 80 ml Wasser werden 3.2 g (10 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 30 ml 1 %iger HNO_3 getropft (10 min). Auch hier scheidet sich vom ersten Tropfen an sofort ein weißer, etwas grober Niederschlag aus, der abfiltriert und gewaschen über Nacht an der Luft stehen bleibt.

Ausbeute: 2.8 g (84 % der Theorie bez. auf $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$: 157.9, 161.6 mg Sbst; 109.7, 112.5 mg HgS

(335.8) Ber. Hg 59.7

Gef. Hg 59.9, 60.0

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\cdot\text{NHg}$ löst sich ebenfalls in 2 n NaOH beim Erwärmen und scheidet sich in der Kälte wieder aus. Jedoch setzt die C_4H_9 -Kette die Löslichkeit noch weiter herunter als die C_3H_7 -Gruppe.

e) mit HNO_2 und Oxydation mit MnO_4^-

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$

2.0 g (21 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und 1.0 g (14 mmol) NaNO_2 in 15 ml Wasser werden bei Raumtemperatur unter Umschwenken mit 10 ml 2 n H_2SO_4 tropfenweise versetzt (5 min). Unter Gasentwicklung tritt Reaktion ein. Man läßt die Lösung 10 min stehen und tropft dann bei $25-30^\circ$ unter kräftigem Umschwenken MnO_4^- -Lösung zu. Die ersten Tropfen werden nur langsam entfärbt. Nach Zugabe von 2-3 ml MnO_4^- -Lösung beginnt Abscheidung weißer Kristallnadelchen. Man gibt jetzt unter kräftigem Schütteln MnO_4^- so zu, daß die Reaktionslösung nie ganz entfärbt wird. Gegen Ende der Umsetzung gebildeter Braunstein (nach 7-8 ml 0.8 n MnO_4^- -Lösung) wird mit wenig HNO_2 reduziert. Es wird mit kleiner Fritte abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und 15 min bei 110° getrocknet.

Ausbeute: 170-210 mg (10-12 % der Theorie)

1.0 g $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$, in 50 ml absol. Äthanol umkristallisiert, gibt 0.85 g vom Fp. $135.5-136^\circ$.

$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$: 43.9, 40.8 mg SbSt; 121.7, 113.8 mg BaSO_4

(251.3) Ber. S 38.3

Gef. S 38.1, 38.3

4.895 mg SbSt; 0.240 ml N_2 bei $24^\circ/730$ Torr

Ber. N 5.57

Gef. N 5.41

9.7 mg SbSt; 108.6 mg Campher; dT = 14.0° ;

8.9 mg SbSt; 111.9 mg Campher; dT = 12.8° ;

Ber. Molgew. 251.3

Gef. Molgew. 253.4, 248.6

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Azeton und CH_2Cl_2 , weniger leicht in Methanol, CHCl_3 , Benzol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Äthanol; in CCl_4 und Petroläther ist sie auch in der Hitze unlöslich. Beim Auflösen in kaltem Pyridin tritt Reaktion ein.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{N}$

Die Verbindung wird unter den gleichen Bedingungen gewonnen wie die Methylverbindung.

Zu 2.3 g (21 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ und 1.0 (14 mmol) NaNO_2 in 15 ml Wasser werden 10 ml 2' n H_2SO_4 gegeben. Nach Zutropfen von 1-2 ml MnO_4^- trübt sich die Reaktionslösung, weitere Zugabe von 0.8 n MnO_4^- -Lösung führt aber rasch zu einer kristallinen Abscheidung. Sie wird abfiltriert, zweimal mit wenig Wasser gewaschen, gut trocken gesaugt und 2-3 h im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 200-240 mg (10-12.% der Theorie)

1.0 g $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{N}$, in 15 ml absol. Äthanol heiß gelöst, wieder gekühlt und mit 35 ml Wasser ausgefällt, gibt 0.95 g vom Fp. 82-83°.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{N}$: 44.9, 48.2 mg SbSt; 107.1, 115.1 mg BaSO_4

(293.4) Ber. S 32.8

Gef. S 32.8, 32.8

3.370 mg SbSt; 0.1465 ml N_2 bei 26°/739 Torr

Ber. N 4.77

Gef. N 4.82

9.6 mg SbSt; 99.1 mg Campher; $dT = 13.0^\circ$

Ber. Molgew. 293.4

Gef. Molgew. 298.1

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Azeton, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol, Eisessig, weniger in Methanol, Äthanol und Äther, schwer löslich in Wasser und CCl_4 , unlöslich in Petroläther. Beim Auflösen in kaltem Pyridin tritt Reaktion ein.

Versuche zur Hydrolyse von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{N}$

a) in Wasser

Die wäßrige Lösung der Nitrido-Verbindungen reagiert beim Kochen bald stark sauer. Zur quantitativen Verfolgung wurde $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$ in 50 ml Wasser gekocht und die entstandene Säure in der Kälte mit 0.1 n NaOH titriert.

1 ml 0.1 n NaOH entspricht 12.57 mg Substanz, wenn 1 Mol Nitrido-Verbindung 2 OH^- verbraucht.

Versuch Nr.	Einwaage mg	Zeit min	NaOH ml	Entspricht Sbst. in	
				mg	% d. Einwaage
1	79.1	30	5.80	72.9	92.1
2	82.2	60	6.78	85.1	102.9
3	68.1	60	5.70	71.6	103.2
4	78.9	60	6.60	83.0	103.3

Der Indikator schlägt im Endpunkt nicht scharf um. Die Werte liegen nach einstündigem Kochen 3 % zu hoch.

b) in Lauge

Die eingewogene Substanz wurde in 30 %iger Lauge gelöst und mindestens 20 min Wasserdampf in die Lösung geleitet, um das gebildete NH_3 in vorgelegte 0.1 n H_2SO_4 zu treiben. Zum Vergleich wurden auch $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{H}$ untersucht.

Verbindung	N _{Ber.} in %	N _{Gef.} in %
$\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$	14.7	0.0
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{H}$	8.1	0.0
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$	5.6	3.4
		2.5
		4.0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{N}$	4.8	0.8

Während Methansulfonamid und Dimethansulfonimid völlig unzersetzt blieben, entstanden bei den Nitrido-Verbindungen wechselnde Mengen NH_3 .

c) in Säure

Die Verbindungen wurden in HCl oder H_2SO_4 1 h lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Nach Erkalten wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf (15 min) NH_3 in

die vorgelegte 0.1 n H_2SO_4 destilliert. Auch hier wurden zum Vergleich Alkylsulfonamide und Dialkylsulfon-imide versucht.

Verbindung	verseift mit	Temp. °C	% N	
			Ber.	Gef.
$\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$	HCl 1:1	100	14.7	0.0
	H_2SO_4 4:1	100		0.4
		200		14.7
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$	HCl 1:1	100	8.1	0.0
	H_2SO_4 4:1	100		0.2
		200		8.1
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{N}$	HCl 1:1	100	5.6	3.3
	H_2SO_4 4:1	100		0.9
		200		1.5
		230		1.1
		280		2.4
	gekocht in	300 (1.5 h) ⁺		4.0
	kon. H_2SO_4	300 (3.0 h) ⁺		2.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$	H_2SO_4 4:1	200	12.8	12.7
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$			7.0	7.0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{N}$			4.8	0.9

⁺ NH_3 -Bestimmungen nach KJELDAHL (46)

Alkylsulfonamide und Dialkylsulfon-imide werden in 80 %iger H_2SO_4 bei 200° (1 h) quantitativ verseift. Hingegen liefern die Nitrido-Verbindungen auch hier schwankende NH_3 -Werte.

Trotz mannigfacher Versuche ist es also bislang noch nicht gelungen, die nach DUMAS (49) ermittelten N-Werte der Nitrido-Verbindungen durch Überführung des N in NH_3 zu bestätigen.

Literaturverzeichnis

- (1) B.HELPERICH u. Mitarbeiter, Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 712 (1938)
- (2) Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1480 (1938)
- (3) Liebigs Ann.Chem. 545, 178 (1940)
- (4) Ber.dtsch.chem.Ges. 75 B, 532 (1942)
- (5) H.FLECHSIG, Dissertation, Leipzig (1941)
- (6) F.RUNGE u. Mitarbeiter, Ber.dtsch.chem.Ges. 86, 1571 (1953)
- (7) Ber.dtsch.chem.Ges. 88, 533 (1955)
- (8) L.CARIUS, Liebigs Ann.Chem. 114, 142 (1860)
- (9) G.GOWAN, J.prakt.Chem. 2 30, 281 (1884)
- (10) O.BILLETER, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 2019 (1905)
- (11) M.PANTLITSCHKO u. F.SALVENMOSER, Monatsh. 89, 285 (1958)
- (12) Ch.GERHARDT u. A.CHANCEL, J.d.Chem. (1852) 434
- (13) K.FREUDENBERG u. R.NOE, Ber.dtsch.chem.Ges. 58, 2403 (1925)
- (14) P.DUTT, J.Chem.Soc.Ld. 125, 1463 (1924)
- (15) J.BÖESEKEN u. H.van OCKENBURG, Rec.Trav.Chim. 33, 322 (1914)
- (16) E.CHERBULIEZ u. O.SCHNAUDER, Helv.chim.Acta 6, 256 (1923)
- (17) J.B.JOHNSON u. T.B.SPRAGUE, J.Am.Chem.Soc. 58, 1348 (1936)
- (18) C.ZIEGLER u. J.M.SPRAGUE, J.Org.Chem. 16, 621 (1951)
- (19) L.HORNER u. H.NICKEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 88, 1241 (1955)
- (20) M.BATTEGAY u. A.KREBS, C.R.Acad.Sci. 206, 1262 (1938)
- (21) D.KLAMANN u. F.DRAHOWZAL, Monatsh. 83, 468 (1952)
- (22) W.SPRING u. C.WINSSINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 447 (1882)
- (23) J.B.DOUGLAS u. T.B.JOHNSON, J.Am.Chem.Soc. 60, 1486 (1938)
- (24) J.B.DOUGLAS u. Ch.OSBORNE, J.Am.Chem.Soc. 75, 4582 (1953)
- (25) T.B.JOHNSON u. J.B.DOUGLAS, J.Am.Chem.Soc. 61, 2548 (1939)
- (26) F.ASINGER u. Mitarbeiter, Ber.dtsch.chem.Ges. 75 B, 40, 46 (1942)
- (27) A.G.KOSTSOWA, Zhur.Obsshchai.Khim. 23, 204 (1953)
ref. Chem.Abstr. (1954) 2569 ae
- (28) H.BRINTZINGER u. H.LANGHECK, Ber.dtsch.chem.Ges. 86, 557 (1953)
- (29) L.FIELD u. P.SETTLAGE, J.Am.Chem.Soc. 77, 170 (1955)
- (30) L.FIELD u. F.GRUNWALD, J.Am.Chem.Soc. 75, 934 (1953)
- (31) W.ROSS u. W.DAVIS, J.Chem.Soc.Ld. (1957) 2420
- (32) R.FISCHER, Diplomarbeit, Erlangen (1957)

- (33) A.NEWCOMBE, Canadian J.Chem. 33, 1250 (1955)
- (34) F.RASCHIG, "S- u. N-Studien", Verlag Chemie, Leipzig-Berlin (1924) S. 200
- (35) R.APPEL u. G.BERGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 1339 (1958)
- (36) A.MEUWSEN u. G.HEINZE, Z.anorg.allg.Chem. 275, 49 (1954)
- (37) N.MELNIKOW u. Mitarbeiter, Zhur.Obshchai.Khim. 18, 568 (1945)
ref. Chem.Abstr. 40, 5696³ (1946)
- (38) E.DIVERS u. T.HAGA, Chem.News 74, 277 (1896)
- (39) K.A.HOFMANN u. Mitarbeiter, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 1731 (1912)
- (40) E.DIVERS u. T.HAGA, J.Chem.Soc.Ld. 69, 1620 (1896)
- (41) K.BRODERSEN, Habilitationsschrift, Tübingen (1957)
- (42) H.LEY u. H.KISSEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 1388 (1899)
- (43) W.SCHOELLER u. W.SCHRAUTH, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 784 (1909)
- (44) K.BRODERSEN u. L.KUNKEL, Z.anorg.allg.Chem. 298, 34 (1959)
- (45) W.MÜNSTER, siehe L.Gattermann "Die Praxis d.org. Chemikers"
36. Auflage, Berlin (1954), S. 80
- (46) C.KJELDAHL, Z.analyt.Chem. 22, 266 (1883)
- (47) siehe Organic Synthesis, vol I, p. 5
- (48) W.GROTE u. H.KREKELER, Z.angew.Chem. 46, 106 (1933)
- (49) P.DUMAS, siehe F.Hölscher "Anleitung zur organ. Elementar-
analyse nach dem Zentigrammverfahren", München(1934)S.7

Lebenslauf

Am 13. August 1931 wurde ich als Sohn des Elektromeisters Hans Fischer und seiner Frau Margarete in Ipsheim, Mittelfranken, geboren.

Von April 1939 bis Juli 1943 besuchte ich die Volksschule in Ipsheim, ab September 1943 bis Juli 1949 die Oberschule in Windsheim a.d. Aisch und ab September 1949 die Oberrealschule in Neustadt a.d. Aisch, wo ich im Juni 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Seit dem Wintersemester 1951/52 studiere ich an der Universität in Erlangen Chemie. Am 2.12.1954 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 14.12.1956 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend führte ich unter Leitung von Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin M e u w s e n die Diplomarbeit mit dem Thema " Darstellung einiger asymmetrischer Schwefligsäure-Ester " aus. Im November 1957 begann ich vorliegende Arbeit, die im April 1959 abgeschlossen wurde.

Seit Mai 1957 bin ich im Institut für Anorganische Chemie als Assistent für die Vorlesung "Analytische Chemie" und im anorganisch-chemischen Praktikum tätig.



